

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号  
特表2001-519310  
(P2001-519310A)

(43) 公表日 平成13年10月23日 (2001. 10. 23)

(51) Int.Cl.

識別記号

F I

テマコード (参考)

C 0 4 B 35/622

C 0 4 B 35/00

E 4 G 0 3 0

35/64

35/64

C

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願2000-514861(P2000-514861)  
(86) (22) 出願日 平成10年9月10日 (1998. 9. 10)  
(85) 翻訳文提出日 平成12年4月3日 (2000. 4. 3)  
(86) 国際出願番号 PCT/US 98/19008  
(87) 国際公開番号 WO 99/18047  
(87) 国際公開日 平成11年4月15日 (1999. 4. 15)  
(31) 優先権主張番号 60/061, 262  
(32) 優先日 平成9年10月3日 (1997. 10. 3)  
(33) 優先権主張国 米国 (US)  
(81) 指定国 EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), BR, CN, ID, JP

(71) 出願人 コーニング インコーポレイテッド  
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14831  
コーニング リヴァーフロント プラザ  
1  
(72) 発明者 ゲオルギュー, トッダー シー  
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14870  
ペインテッド ポスト ウィロー ドラ  
イヴ 29  
(72) 発明者 シュミット, アンドレーアス  
ドイツ連邦共和国 D-67655 カイザル  
スラウテルン ヘルツォーク-フォン-ヴ  
アイマー-シュトラッセ 19  
(74) 代理人 弁理士 柳田 征史 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 セラミックハニカム体の焼成方法

(57) 【要約】

各原料が、その主結晶相がコージェライトである焼成されたハニカム体を生成し得る効果的な量でパッチ内に含まれた、カオリン粘土、滑石、アルミナおよびその他のコージェライト形成材料の混合物からなる原料のパッチを配合し、上記原料を効果的な量のビヒクルおよび成形助剤と良く混合して、上記原料に可塑性成形性および未焼成強度を与えて、可塑性混合物を形成し、押出しによって上記原料を未焼成ハニカム構造体に成形し、しかる後、この未焼成ハニカム構造体を乾燥させかつ焼成する各工程を含む、コージェライトセラミック・ハニカム構造体の製造方法。上記未焼成ハニカム構造体の焼成は、下記の4段階加熱工程によって達成される。すなわち、(1) 上記未焼成ハニカム構造体を、先ず約750~850℃の範囲の第1の温度に加熱し、(2) しかる後、後約1250~1350℃の範囲の第2の温度に加熱し、最後に(3) 少なくとも1390℃の第3の温度に加熱し、(4) この少なくとも1390℃で1420℃よりも低い温度を約12時間から20時間維持する。一つの実施例では、約6%を超えないO<sub>2</sub>を含む酸化焼成

雰囲気を上記第1の温度を超える焼成温度において維持して。他の実施例においては、酸化とは反対に、約3%を超えないCOを含む還元焼成雰囲気を上記第1の温度を超える焼成温度において維持している。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 各原料が、その主結晶相がコーゼライトである焼成されたハニカム体を生成し得る効果的な量でパッチ内に含まれた、カオリン粘土、滑石、アルミナおよびその他のコーゼライト形成材料の混合物からなる原料のパッチを配合し、

前記原料を効果的な量のビヒクルおよび成形助剤と良く混合して、前記原料に可塑性成形性および未焼成強度を与えて、可塑性混合物を形成し、

押出しによって前記原料を未焼成ハニカム構造体に成形し、しかる後、該未焼成ハニカム構造体を乾燥させ、

前記未焼成ハニカム構造体を、約750～850℃の範囲の第1の温度に加熱し、しかる後、約1250～1350℃の範囲の第2の温度に加熱し、しかる後、少なくとも1390℃の第3の温度に加熱し、しかる後、該第3の温度を約12時間から20時間の均熱期間維持し、前記第1の温度を超える温度における選択された期間、約6%までの量のO<sub>2</sub>を含む酸化焼成雰囲気を維持する、各工程を含むことを特徴とするコーゼライト・ハニカム構造体の製造方法。

【請求項2】 前記第1の温度が約790℃から810℃の範囲であることを特徴とする請求項1記載のコーゼライト・ハニカム構造体の製造方法。

【請求項3】 前記第1の温度が略800℃であることを特徴とする請求項1記載のコーゼライト・ハニカム構造体の製造方法。

【請求項4】 前記第2の温度が約1275℃から1285℃の範囲であることを特徴とする請求項1記載のコーゼライト・ハニカム構造体の製造方法。

【請求項5】 前記第1の温度の範囲から前記第2の温度の範囲までの間の焼成速度を、約40～100℃の間に設定することを特徴とする請求項1記載のコーゼライト・ハニカム構造体の製造方法。

【請求項6】 前記第2の温度の範囲から前記第3の温度の範囲までの間の焼成速度を、約10～50℃の間に設定することを特徴とする請求項1記載のコーゼライト・ハニカム構造体の製造方法。

【請求項7】 前記第2の温度が略1280℃であることを特徴とする請求項1記載のコーゼライト・ハニカム構造体の製造方法。

【請求項 8】 前記第 3 の温度が略 1403℃であることを特徴とする請求項 1 記載のコーゼライト・ハニカム構造体の製造方法。

【請求項 9】 前記第 1 の温度から前記第 2 の温度までの全焼成期間、5% の O<sub>2</sub> を含む酸化雰囲気を維持することを特徴とする請求項 1 記載のコーゼライト・ハニカム構造体の製造方法。

【請求項 10】 前記第 2 の温度から前記第 3 の温度までの全焼成期間、1% の O<sub>2</sub> を含む酸化雰囲気を維持することを特徴とする請求項 1 記載のコーゼライト・ハニカム構造体の製造方法。

【請求項 11】 前記均熱期間の全期間、2% の O<sub>2</sub> を含む酸化雰囲気を維持することを特徴とする請求項 1 記載のコーゼライト・ハニカム構造体の製造方法。

【請求項 12】 前記均熱期間の全期間、2% の CO を含む酸化雰囲気を維持することを特徴とする請求項 1 記載のコーゼライト・ハニカム構造体の製造方法。

【請求項 13】 各各原料が、その主結晶相がコーゼライトである焼成されたハニカム体を生成し得る効果的な量でバッチ内に含まれた、カオリン粘土、滑石、アルミナおよびその他のコーゼライト形成材料の混合物からなる原料のバッチを配合し、

前記原料を効果的な量のビヒクルおよび成形助剤と良く混合して、前記原料に可塑成形性および未焼成強度を与えて、可塑性混合物を形成し、

押出しによって前記原料を未焼成ハニカム構造体に成形し、しかる後、該未焼成ハニカム構造体を乾燥させ、

前記未焼成ハニカム構造体を、約 750～850℃の範囲の第 1 の温度に加熱し、しかる後、約 1250～1350℃の範囲の第 2 の温度に加熱し、しかる後、少なくとも 1390℃の第 3 の温度に加熱し、しかる後、該第 3 の温度を約 12 時間から 20 時間の均熱期間維持し、前記第 1 の温度を超える温度における選択された期間、約 3% を超えない量の CO を含む還元焼成雰囲気を維持する、各工程を含むことを特徴とするコーゼライト・ハニカム構造体の製造方法。

【請求項 14】 前記第 1 の温度が約 790℃から 810℃の範囲であるこ

とを特徴とする請求項13記載のコーゼライト・ハニカム構造体の製造方法。

【請求項15】 前記第1の温度が略800℃であることを特徴とする請求項13記載のコーゼライト・ハニカム構造体の製造方法。

【請求項16】 前記第2の温度が約1275℃から1285℃の範囲であることを特徴とする請求項13記載のコーゼライト・ハニカム構造体の製造方法。

【請求項17】 前記第1の温度の範囲から前記第2の温度の範囲までの間の焼成速度を、約40～100℃の間に設定することを特徴とする請求項13記載のコーゼライト・ハニカム構造体の製造方法。

【請求項18】 前記第2の温度の範囲から前記第3の温度の範囲までの間の焼成速度を、約10～50℃の間に設定することを特徴とする請求項13記載のコーゼライト・ハニカム構造体の製造方法。

【請求項19】 前記第2の温度が略1280℃であることを特徴とする請求項13記載のコーゼライト・ハニカム構造体の製造方法。

【請求項20】 前記第3の温度が略1403℃であることを特徴とする請求項13記載のコーゼライト・ハニカム構造体の製造方法。

【請求項21】 前記第1の温度から前記第2の温度までの全焼成期間、2%のCOを含む還元焼成雰囲気を維持することを特徴とする請求項13記載のコーゼライト・ハニカム構造体の製造方法。

【請求項22】 1100℃と1300℃との間の焼成温度において約6%を超えないO<sub>2</sub>を含む酸化雰囲気を維持することを特徴とする請求項13記載のコーゼライト・ハニカム構造体の製造方法。

【請求項23】 前記酸化雰囲気が約1%のO<sub>2</sub>を含むことを特徴とする請求項22記載のコーゼライト・ハニカム構造体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

本発明は、テュードル C、ゲオルギウおよびアンドレアス シュミットにより1997年10月3日に出願された米国仮出願第60/061,262号「セラミックハニカム体の焼成方法」の権利を主張した出願である。

## 【0002】

発明の属する技術分野

本発明は、コージェライト (cordierite) セラミック・ハニカム構造体の製造方法に関するものである。特に本発明は、雰囲気制御を含む焼成工程を利用した、改善された熱膨張特性および強度特性を備えたコージェライトセラミック・ハニカム構造体の製造方法に関するものである。

## 【0003】

従来技術

結晶マグネシウム・アルミニウム珪酸塩材料 ( $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ ) であるコージェライトから作成された一般にハニカム形状を有する構造体は、かなり広い温度範囲に亘って低い熱膨張係数を示すことが知られている。したがって、セラミック体においてこの結晶相の比率が多いと、すばらしい耐熱衝撃性がセラミック体に付与される。

## 【0004】

このすばらしい耐熱衝撃性および耐火性によって、コージェライトからなる、また主結晶相としてコージェライトに転化された押出し成形されたモノリシックなセラミック・ハニカム構造体は、内燃機関から発生する燃焼排気ガスの処理における触媒の支持体およびフィルタとして広く普及してきた。このような材料から作成される他の有用な製品は、ディーゼル微粒子・フィルタおよび限外濾過装置のような流体用フィルタとして、または、薪ストーブ燃焼器または発電所の脱 $\text{NO}_x$ 触媒コンバータの支持体として用いることができる。米国特許第3,885,977号(フロスト外)、第4,001,028号(フロスト外)、第5,114,644号(ビオール外) および第5,258,150号(マーケル外) には、粘土、滑石およびアルミナからなる押出し可能なパッチ混合物からこのようなセ

ラミック体を製造することが記載され、これらの成分は、成形品の焼成時に反応して押出し成形体としてのコージェライトを形成する。

#### 【0005】

これら特許に記載されたようなコージェライト製品は、多くの用途に対して適度な強度と耐熱衝撃特性とを示すものの、自動車用のようなある種の用途では、反復的かつ広範囲の物理的、熱的衝撃にさらされる。故に製品破損の発生率を最小にするために、注意深い包装が必要になる。特にこのような用途に対しては、強度および／または耐熱衝撃性の改良が有益であろう。

#### 【0006】

したがって、本発明の主たる目的は、制御された雰囲気での焼成によって、強度および耐熱衝撃性を向上させたコージェライトセラミック・ハニカム構造体の製造方法を提供することにある。

#### 【0007】

本発明の他の目的は、下記の記載から明らかになるであろう。

#### 【0008】

#### 発明の概要

本発明は、改善された強度特性および耐熱衝撃性を示すコージェライトセラミック・ハニカム構造体の製造方法を提供するものである。この制御された雰囲気での焼成は、焼成時の収縮を減少させるさらなる利点を有する。

#### 【0009】

本発明は、コージェライトセラミック・ハニカム構造体の製造方法に関するもので、この方法は、各原料がその主結晶相がコージェライトである焼成されたハニカム体を生成し得る効果的な量でバッチ内に含まれた、カオリン粘土、滑石、アルミナおよびその他のコージェライト形成材料の混合物からなる原料のバッチを配合し、上記原料を効果的な量のビヒクルおよび成形助剤と良く混合して、上記原料に可塑成形性および未焼成強度を与えて、可塑性混合物を形成し、押出しによって上記原料を未焼成ハニカム構造体に成形し、しかる後、この未焼成ハニカム構造体を乾燥させかつ焼成する各工程を含む。上記未焼成ハニカム構造体の焼成は、下記の４段階加熱工程によって達成される。すなわち、(1) 上記未焼

成ハニカム構造体を、先ず約750～850℃の範囲の第1の温度に加熱し、(2) 約1250～1350℃の範囲の第2の温度に加熱し、最後に(3) 少なくとも1390℃の第3の温度に加熱し、(4) この少なくとも1390℃で1420℃よりも低い温度を約12時間から20時間維持する。一つの実施例では、上記第1の温度を超える焼成温度において約6%を超えない $O_2$ を含む酸化焼成雰囲気を維持している。改善された強度を備えたコーージェライトセラミック・ハニカム構造体が、この制御された酸化焼成手順によって得られる。

#### 【0010】

他の実施例においても、未焼成ハニカム構造体の焼成を同様の制御された4段階加熱スケジュールによって達成されるが、上記第1の温度を超える焼成温度において、酸化とは反対に、約3%を超えないCOを含む焼成雰囲気を維持している。

#### 【0011】

改善された耐熱衝撃性、強度および焼成収縮率を備えたコーージェライトセラミック・ハニカム構造体が、この制御された還元焼成手順によって得られる。

#### 【0012】

##### 発明の詳細な説明

本発明に従って製造されたコーージェライトセラミック・ハニカム構造体の生産に有用なセラミックバッチのための原料は、適当な材料源から選ぶことができる。高純度粘土、滑石、アルミナ、水酸化アルミニウムやマグネシア ( $MgO$ ) を生じる原料がこのようなセラミックのために一般に用いられ、それらは満足すべきものである。しかしながら、よく知られているように、コーージェライト製品の熱膨脹特性および耐火性は、カルシア ( $CaO$ ) やソーダおよびカリのようなアルカリからなる不純物の存在によって悪影響を受ける。したがって、最高の耐火性と耐熱衝撃性が製品に要求される場合には、Ca, Na, Kを含まないバッチの原料が利用されるであろう。

#### 【0013】

熱膨張が極めて低い押出し成形されたコーージェライトセラミック体の製造に用いられる好ましい工業用バッチ材料は、粘土、滑石およびアルミナであり、粘土

は、一般に積重晶癖 (stacked habit) よりむしろ平板状晶癖 (platey habit) を有するカオリナイト粘土からなる。平板状カオリンは積重カオリナイト粘土の予備処理によって生成させることができ、あるいは粘土を含む原料のパッチは、結晶積重を小板に砕く処理によって生成させることができる。

#### 【0014】

ドライパッチを、焼成によってコージェライトに転化させるために適当なプリフォームすなわち未焼成体にするのには、既知の多くの手法のいずれによっても達成することができる。コージェライト製品は多孔性であることが望ましの、上記パッチはバインダと混合され、かつ単純にプリフォームの形状にプレスされ、あるいはホットプレス法によってプリフォームが形成される。

#### 【0015】

セラミックハニカムのような、平らまたは薄い壁を有するコージェライトセラミック製品の工業生産に関し、好ましい成形手法は押出し成形である。押出し成形に適したパッチ混合物は、ドライパッチを適当な液体ビヒクルと混合して調製される。上記ビヒクルは、水と、パッチに対し可塑成形性を与えかつ成形後焼成前の破損に耐える十分な未焼成強度を与えるのに必要な押出し助剤とから構成すればよい。あるいは、押出し助剤をセラミックパッチ材料と混合してもよい。

#### 【0016】

上記押出し助剤は通常、バインダと可塑剤とからなり、従来から使用され、かつこれからも使用されるであろう押出し助剤の具体例はメチルセルロースとステアリン酸アルカリである。一般に25~35%の水を含むこの形式のパッチは十分な可塑性を有し、押出し成形によって極めて薄い、すなわち1mm未満の厚さの壁を備えたプリフォームを容易に形成することができる。可塑化されたパッチは、ロールまたはプレスによっても効果的に成形することができ、ロールされまたはプレスされた部材は、次にそのまま使用されるか、あるいは焼成に先立って、より複雑な形状に組み立てられる。可塑化されたパッチ、すなわち未焼成セラミック体をコージェライトを含有するセラミック製品に転化させるのに用いられる焼成手順は、得られるセラミックの特性に微妙に影響を与える。現在利用されている従来の焼成工程は、典型的に6%以上の $O_2$ を含む酸化雰囲気を保ちな



がら未焼成体を1340～1450℃の範囲の温度で焼成することからなる。この従来の焼成工程により、コージェライトを含有する満足すべきセラミック製品が生成されるが、強度および耐熱衝撃性を含む多くの特性は、種々の修正された焼成手順によって修正され、改良されることが判った。

#### 【0017】

本発明の方法によれば、コージェライト・ハニカム構造体が、4段階の焼成工程を用いることによって得られ、未焼成セラミック・ハニカム構造体は、先ず、体内に存在する有機物の完全燃焼と、吸収されている水分の除去とを完了し得る温度で焼成される。この第1の焼成段階では、約750～850℃の間の範囲の第1の温度での加熱を必要とする。この第1最の焼成段階に続く第2の焼成段階は、O<sub>2</sub> が約6%を超えない酸化雰囲気中で約1250～1350℃の間の範囲の第2の温度でさらに加熱することを含む。第3の焼成段階は、O<sub>2</sub> が約6%を超えない酸化雰囲気を保ちながら未焼成ハニカム構造体を少なくとも1390℃で1420℃を超えない第3の温度でさらに加熱することを含む。最後の第4の焼成段階は、一般的に約12～20時間もあれば十分であるが、セラミック体の完全な結晶化が得られるのに十分な時間、上記ハニカム構造体を1390℃またはそれ以上の温度に維持することを含む。上記第4の均熱 (soak) 焼成段階の温度が維持されている間、O<sub>2</sub> が約6%を超えない酸化雰囲気が維持される。この酸素の少ない制御された焼成手順を利用すると、標準的な焼成手順を用いて焼成されたコージェライトセラミックに比較して、強度が向上したコージェライトセラミック・ハニカム構造体を得られる。

#### 【0018】

上記4段階の焼成手順の好ましい実施の形態においては、下記のような温度範囲が利用された。すなわち、(1) 約800℃を最も好ましい温度とする790～810℃の第1の温度範囲、(2) 約1280℃を最も好ましい温度とする1275～1285℃の第2の温度範囲、(3) 約1403℃を最も好ましい温度とする1400～1405℃の第3の温度範囲。

#### 【0019】

上記4段階焼成手順にとって好ましい焼成速度は下記の通りである。(1) 第

1の温度範囲から第2の温度範囲の間は約40～100℃の間の焼成速度が好ましく、(2)第2の温度範囲から第3の温度範囲の間は約10～50℃の間の焼成速度が好ましい。

#### 【0020】

上記4段階焼成手順にとって好ましい雰囲気は、下記の酸化雰囲気を保つことからなる。(1)第1の温度から第2の温度までの焼成の全期間、 $O_2$  が約5%、(2)第2の温度から第3の温度までの焼成の全期間、 $O_2$  が約1%、(3)全均熱温度期間中、 $O_2$  が約2%。

#### 【0021】

上記4段階の焼成サイクルの一つの変形は、第4の均熱焼成段階の温度中、Cが2%の還元雰囲気を維持することを含む。この制御された焼成手順を用いて得られるセラミックコーージェライト・ハニカム構造体は、改善された耐熱衝撃性と、標準的な焼成手順を用いて得られる構造体に匹敵する強度を一般的に示す。

#### 【0022】

他の実施例において、未焼成ハニカム構造体の焼成は、同様の第1の焼成段階を備えている。この第1の焼成段階に続く制御された3つの焼成段階は同様の温度スケジュールを有するが、酸化とは反対に、COが2%の還元焼成雰囲気に保たれる。この制御された還元焼成手順を利用すると、標準的な焼成手順を用いて焼成されたコーージェライトセラミックに比較して、改善された耐熱衝撃性、強度および焼成収縮を示すとコーージェライトセラミック・ハニカム構造体を得られる。

#### 【0023】

本発明を実行するための好ましい方法の説明を意図したに過ぎない下記の詳細な実施例を参照することによって、本発明をさらに理解することができるであろう。

#### 【0024】

##### 実施例

コーージェライト含有セラミックの製造に関し適切な、下記の重量%の組成を有する3種類のセラミックバッチを調製した。

## 【0025】

【表1】

原 料	サンプル1	サンプル2	サンプル3
ジョージア・カオリン・ハイドライトMP粘土	12.5%	12.5%	12.5%
ジョージア・カオリン・グロマックスLL粘土	21%	21%	21%
パレット・ミネラルズ96-76滑石	35%	35%	35%
アルコアHVAFGアルミナ	14%	-	-
アルカンC701RGEアルミナ	-	14%	14%
ユニミン・イムシル・シリシウムジオキシド	2.5%	2.5%	2.5%
再生未焼成材料	12%	12%	12%
メチルセルロース可塑剤/バインダ	2.5%	2.5%	2.5%
ステアリン酸アルカリ押出し助材	0.5%	0.5%	0.5%

3種類のパッチのそれぞれを完全に混合して均質なパッチを形成した。

## 【0026】

LODIGE (コネチカット州スタンフォード所在) 製のすき型剪断ミキサ内で嵌装したパッチに水を加えることによって、乾燥パッチ材料から個々に3種類の実施例のそれぞれのための押出し成形用パッチを調製した。パッチの全重量の約31%の量の水を加えて、約3分間混合を継続して均質なパッチを得た。3種類の混合されたパッチを個々に約2800psi (19.3MPa) の圧力で押し出して、4.0~5.66インチ (10.16~14.38cm) の直径と、3.8~6.0インチ (9.65~15.24cm) の長さを有し、かつ400セル/平方インチ (61セル/平方センチ) を有するハニカム支持体を形成した。

## 【0027】

かくして提供された未焼成セラミック・ハニカム支持体を次に乾燥させかつ焼成して、下記の表2および表3に表示した6通りの焼成雰囲気スケジュールのそれぞれに従ってコーゼライトセラミックに転化させた。すべてのセラミック支持体は、表2および表3に従って、同じ時間/温度スケジュールと、異なる焼成雰囲気とを用いて焼成したが、各ハニカム支持体は、未焼成ハニカムセラミックからコーゼライト含有セラミックハニカム体に転化された。

## 【0028】

表2を詳細に参照すると、そこに報告されている焼成スケジュールは、下記のように類別されている。(1) 1番の焼成スケジュールは、標準的焼成雰囲気からなる焼成スケジュールを表し、(2) 2番の焼成スケジュールは、高酸素焼成

雰囲気を利用した焼成スケジュールを表し、(3) 3番の焼成スケジュールは、  
 低酸素焼成雰囲気を利用した本発明の一実施例を表し、(4) 4～6番の焼成ス  
 ケジュールは、本発明の還元焼成雰囲気を利用した焼成スケジュールの実施例を  
 表す。

【0029】

【表2】

焼成スケジュールNo.	温度範囲 (°C)	焼成雰囲気
1	800-1160	6% O <sub>2</sub>
	1160-1280	6% O <sub>2</sub>
	1280-1403	6% O <sub>2</sub>
	均熱1403	4% O <sub>2</sub>
2	800-1160	9% O <sub>2</sub>
	1160-1280	9% O <sub>2</sub>
	1280-1403	7% O <sub>2</sub>
	均熱1403	7% O <sub>2</sub>
3	800-1160	5% O <sub>2</sub>
	1160-1280	5% O <sub>2</sub>
	1280-1403	1% O <sub>2</sub>
	均熱1403	2% O <sub>2</sub>
4	800-1160	6% O <sub>2</sub>
	1160-1280	6% O <sub>2</sub>
	1280-1403	6% O <sub>2</sub>
	均熱1403	2% CO
5	800-1160	2% CO
	1160-1280	1% O <sub>2</sub>
	1280-1403	2% CO
	均熱1403	2% CO
6	800-1160	2% CO
	1160-1280	2% CO
	1280-1403	2% CO
	均熱1403	2% CO

【表3】

加熱速度 (°C/時)	温度範囲 (°C)
55	室温-600
86	600-700
100	700-900
93	900-1040
40	1040-1160
72	1160-1280
40	1280-1320
35	1320-1390
7	1390-1397
6	1397-1403

比較可能な 3 種類の押出し成形および 6 通りの焼成雰囲気で得られた焼成コー  
 ジェライトセラミック・ハニカム体の物理的特性を比較した。下記の表 4 には、  
 これら個々に押し出されかつ様々に焼成されたハニカム体のそれぞれの評価の結  
 果が報告されている。表 4 には、形成された各セラミック体についての平均破壊  
 強度係数 (MOR) が kPa で示されている。また、種々に形成されたセラミック  
 体について、25~800℃の範囲に亘る組成物の測定によって決定された平均  
 熱膨張係数 (CTE) が  $10^{-7}$  /℃で、さらに、平均寸法収縮率、すなわち、  
 未焼成ハニカム体と焼成されたハニカム体との寸法差を未焼成ハニカム体の寸法  
 で割った数値が%で報告されている。

【0030】

【表 4】

押出しサンプル No.	焼成スケジュール	MOR (kPa)	CTE ( $10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ )	収縮率 (%)
1	1	1000	3.35	2.65
	2	960	---	---
	3	1030	---	---
	4	1025	3.55	2.65
	5	1030	3.95	2.45
	6	1080	4.10	2.35
2	1	935	4.35	1.95
	2	910	---	---
	3	955	---	---
	4	925	3.75	1.95
	5	970	4.25	1.75
	6	985	4.75	1.70
3	1	1045	4.40	2.15
	2	1040	---	---
	3	1080	---	---
	4	1015	4.05	2.15
	5	1075	4.55	1.95
	6	1130	4.95	1.90

上記データを吟味すると下記のことが判る。第 1 に、低酸素雰囲気条件下で焼  
 成されたコーージェライトセラミック体は、標準すなわち高酸素雰囲気条件下で焼  
 成されたコーージェライトセラミック体が示す MOR を上回る MOR を示している  
 。この結果は、図 1 に明瞭に説明されている。すなわち、3 番の焼成スケジュー  
 ルで焼成された 3 種類の組成物の全てが、1 番または 2 番の焼成スケジュールで  
 焼成された同じ組成物に比較して高い MOR を示している。第 2 に、還元雰囲気

条件下で焼成されたコーゼライトセラミック体は、標準雰囲気条件下で焼成されたコーゼライトセラミック体が示すMORを上回るMORを示している。この結果は、図2に明瞭に説明されている。すなわち、6番の焼成スケジュール（焼成中ずっと2%のCOが維持された）で焼成された組成物は、1番の焼成スケジュールの標準雰囲気条件下で焼成された同じ組成物に比較して高いCTEを示している。第3に、還元雰囲気条件下で焼成されたコーゼライトセラミック体は、標準雰囲気条件下で焼成されたセラミック体が示すMORを上回るMORを示している。この結果は、図3に明瞭に説明されている。すなわち、5番または6番の焼成スケジュールで焼成された3種類の組成物はすべて、1番の焼成スケジュールの標準雰囲気条件下で焼成された同じ組成物に比較して高いMORを示している。最後に、還元雰囲気条件下で焼成されたコーゼライトセラミック体は、標準雰囲気条件下で焼成されたセラミック体が示す焼成収縮率を下回る焼成収縮率を示している。この結果は、図3に明瞭に説明されている。すなわち、5番または6番の焼成スケジュールで焼成された3種類の組成物はすべて、1番の焼成スケジュールの標準雰囲気条件下で焼成された同じ組成物に比較して低い焼成収縮率を示している。

#### 【0031】

上述の記載から明かなように、本発明における焼成に利用された雰囲気の変更によって、コーゼライトセラミック・ハニカム構造体の特性が、特に、強度および耐熱衝撃性が影響を受けている。各事例に利用された雰囲気は、コーゼライトセラミック構造体に望まれる特性に基づいて経験的に決定されるべきものであることに注目されたい。

#### 【図面の簡単な説明】

##### 【図1】

比較可能な組成を有して個々に押し出された3種類のコーゼライト含有ハニカム体が3通りの異なる雰囲気を利用して焼成された場合の破壊強度係数（MOR）の比較を示すグラフ

##### 【図2】

比較可能な組成を有して個々に押し出された3種類のコーゼライト含有ハニ

カム体が4通りの異なる雰囲気を利用して焼成された場合の熱膨張係数 (CTE)  
 ) の比較を示すグラフ

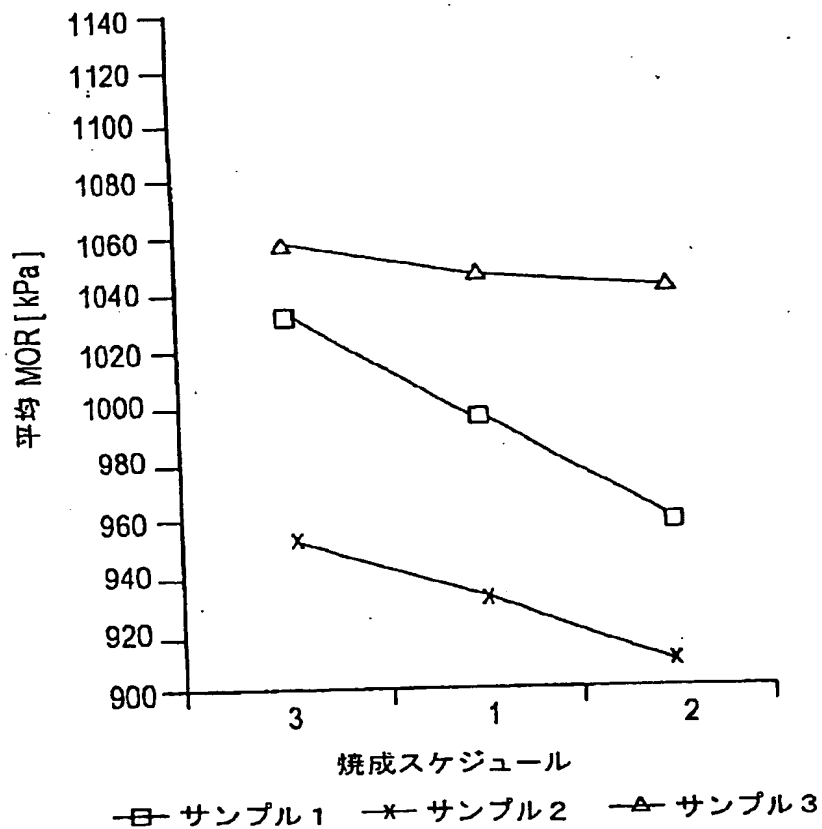
【図3】

比較可能な組成を有して個々に押し出された3種類のコーゼライト含有ハニ  
 カム体が4通りの異なる雰囲気を利用して焼成された場合の破壊強度係数 (MO  
 R) の比較を示すグラフ

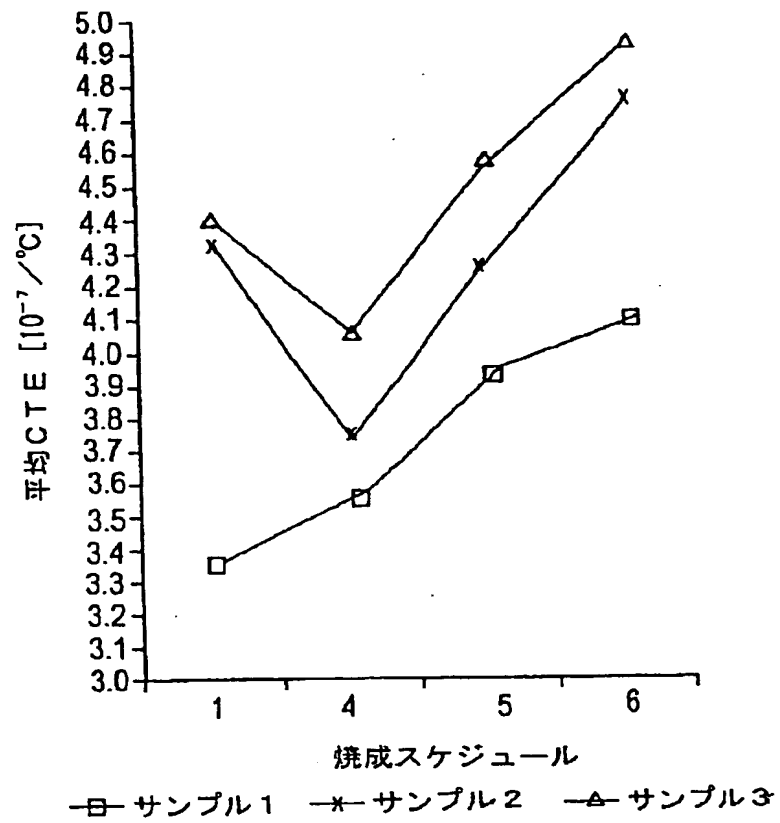
【図4】

比較可能な組成を有して個々に押し出された3種類のコーゼライト含有ハニ  
 カム体が4通りの異なる雰囲気を利用して焼成された場合の熱収縮率の比較を示  
 すグラフ

【図1】

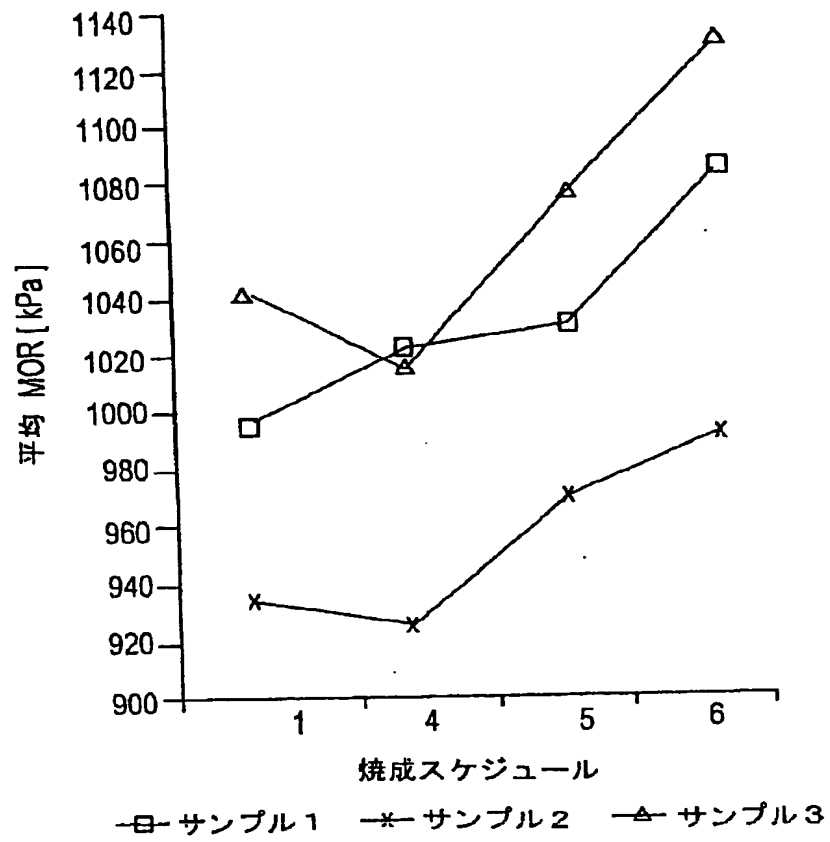


【図2】

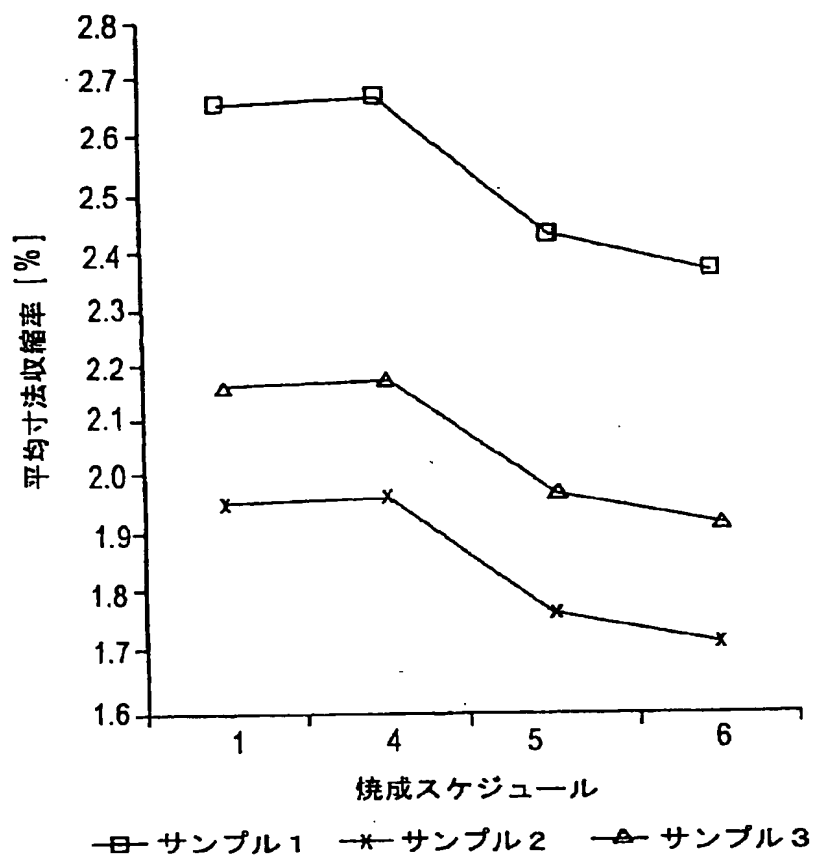




【図3】



【図4】



## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/US98/19008

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC(6) : C04B 33/32, 35/193 US CL : 264/631, 669, 674 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) U.S. : 264/631, 669, 674 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 5,262,102 A (WADA) 16 November 1993, see entire document.	1-23
Y	US 5,258,150 A (MERKEL et al) 02 November 1993, see entire document.	1-23
Y	US 3,985,846 A (LUNDSAGER et al) 12 October 1976, see entire document, especially col. 2, line 17.	1-23
Y	US 3,755,204 A (SERGEYS) 28 August 1973, see entire document, especially col. 10, lines 53-55.	1-23
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "B" earlier document published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" documents referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" documents published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claim of invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claim of invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "A" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 14 DECEMBER 1998		Date of mailing of the international search report 12 JAN 1999
Name and mailing address of the ISA/US Commissioner of Patents and Trademarks Box PCT Washington, D.C. 20231 Facsimile No. (703) 305-3330		Authorized officer JAMES DERRINGTON Telephone No. (703) 308-0661

フロントページの続き

Fターム(参考) 4G030 AA07 AA36 AA37 CA10 GA21  
GA25 GA26 GA28 HA05 HA08